Die Zerfallsgeschwindigkeiten einiger sechsfach substituierter Aethane

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Martin Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Kurt Knoevenagel

aus Heidelberg

Halle 1938

Druck von Frommhold & Wendler, Leipzig

D. R. G. M

1.Berichterstatter: Prof.Dr. K.Ziegler.
2.Berichterstatter: Prof.Dr. K.L.Wolf.
3.Tag der mündlichen Prüfung: 13. April 1938

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Z i e g l e r schulde ich für seine Unterstützung und Beratung großen Dank.

Die Entdeckung der Radikaldissoziation beim Hexaphenylaethan durch Gomberg hat die klare Erkenntnis gebracht, daß die -C-C- Bindung in organischen Verbindungen eine wechselnde Stärke besitzen kann.

Viele Autoren wie Gomberg, Schlenk, Conant, Marvel, Ziegler u. a. haben sich im Zusammenhang damit mit der Frage beschäftigt, in welcher Weise Substituenten die Festigkeit der zentralen Bindung in 6-fach substituierten Aethanen beeinflußen. Diese Untersuchungen trugen meist nur qualitativen Charakter, indem die Forscher sich mit der Darstellung 6-fach substituierter Aethane begnügten und dann rein äußerlich aus deren Beständigkeit bezw. deren Zerfallstendenz, definiert allenfalls durch den aus osmotischen Messungen ableitbaren Dissoziationsgrad, den Einfluß der einzelnen Atomgruppen miteinander verglichen. Eine exaktere Behandlung der Dissoziationserscheinungen ist durch die Arbeiten von K. Ziegler eingeleitet worden. Dieser Autor versuchte als erster, nach Methoden, die Anspruch auf eine gewisse Genauigkeit erheben können, verschiedene Größen zu bestimmen, die für Dissoziationsprozesse charakteristisch sind und in Zusammenhang mit der Frage nach der Festigkeit der -C-C- Bindung gebracht werden können.

In einer ersten Arbeit dieser Art haben Ziegler und Ewald[1] ein optisches Verfahren zur Messung von Dissoziationsgraden, Dissoziationskonstanten (Gleichgewichtskonstanten) und Dissoziationswärmen angegeben und die Dissoziationswärme von z.B. Hexaphenylaethan von der Größenordnung 10-12 Kal. gefunden.

Später sind dann vor allen Dingen kinetische Messungen in den Vordergrund des Interesses getreten mit dem Ziel, Zerfallsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien beim Zerfallsprozess der Aethane quantitativ zu vergleichen. Derartige Messungen sind außerdem von Conant[2] an Dialkyldixanthylen versucht worden. Die Messungen der Ziegler'schen Schule sind diesen aber an Genauigkeit und Gründlichkeit der Durchführung überlegen. Als Versuchsobjekt diente hierbei in erster Linie wieder das klassische Hexaphenylaethan.

In diesen Arbeiten über die Zerfallsgeschwindigkeit des Hexaphenylaethans hat K. Ziegler zusammen mit L. Ewald, Ph. Orth,

---

1) Ann. 473, S. 163.
2) J. Am. Chem. Soc., 51, 1925, 1929.

K.Weber und A.Seib verschiedene Verfahren zur Messung von Zerfallskonstanten sechsfach substituierter labiler Aethane entwickelt. Diese beruhen im wesentlichen darauf, daß man der Aethanlösung verschiedene Reagentien zusetzt, die imstande sind, das beim Aethanzerfall sich bildende Radikal im Augenblick des Entstehens abzufangen. Ist diese Abfanggeschwindigkeit wesentlich größer als die Zerfallsgeschwindigkeit der Aethane, und treten keine Nebenreaktionen auf, so erfolgt die Konzentrationsabnahme der Abfangreagentien im Tempo des Aethanzerfalls. Es lassen sich also unter gewissen Voraussetzungen aus der Konzentrationsabnahme der Abfangmittel die Zerfallsgeschwindigkeiten der Aethane bestimmen.

Bei den Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit des Hexaphenylaethans wurden verschiedene Abfangmittel wie J_2, NO und O_2 untersucht. Diese erwiesen sich jedoch nicht ohne weiteres als brauchbar, da - durch Nebenreaktionen bedingt - Anomalien auftreten derart, daß die Konzentrationsabnahme des Abfangmittels in ihrer Geschwindigkeit dem Aethanzerfall nicht konform ist. Erst durch Zusatz gewisser Substanzen lassen sich diese Anomalien zum Verschwinden bringen.

Für die Ausnutzung des Abfangmittels NO war z.B. die Entdekkung wichtig, daß kleine Mengen Anilin im Reaktionsgemisch vorhanden sein müssen. Darauf aufbauend, hat K.Weber[1] zahlreiche Messungen von Zerfallskonstanten des Hexaphenylaethans bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und auch dessen Aktivierungsenergie ziemlich genau zu rund 19 Kal. bestimmt.

Später hat A.Seib[2], auf Vorversuchen von L. Ewald fußend, Zerfallsgeschwindigkeiten durch Schütteln von Hexa-aryl-aethanen mit Sauerstoff bei Gegenwart von Pyrogallol gemessen und weitgehende Übereinstimmung mit K.Weber erzielt.

Durch diese Arbeiten hat die Kinetik und Energetik der labilen Aethane eine gesicherte Grundlage bekommen, die jedoch einer vielseitigen weiteren Entwicklung fähig war. Entwicklungsmöglichkeiten lagen einmal auf dem Gebiet der Steigerung der Meßgenauigkeit, zum anderen auf dem Gebiet der Variierung der Untersuchungsobjekte.

Die Fehlergrenze in den Versuchen Webers und Seibs hat - in den Aktivierungsenergien - etwa $\pm$ 1 Kal. betragen. Diese Feststellung schließt auch eine gewisse Aussage über die erreichte Genauigkeit in den eigentlichen kinetischen Messungen in sich.

Eine wesentliche Steigerung der Genauigkeit erscheint aus verschiedenen Gründen wünschenswert:

1). Die Ergebnisse von Weber und von Seib deuteten auf eine

---

1) Ann.504. S.131.
2) A.Seib, Inaugural-Dissertation 1934.

Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie beim Hexaphenylaethan hin, wie sie neueren genaueren Formulierungen der Arrhenius'schen Gleichung entsprechen würde. Dies war durch Versuche mit gesteigerter Genauigkeit nachzuprüfen.

2). Jede erfolgreiche Bearbeitung des Einflusses der Konstitution auf die Bindefestigkeit der -C-C- Bindung setzt eine starke Steigerung der Meßgenauigkeit voraus, da schon Seib gezeigt hatte, daß kleine Differenzen in den Aktivierungsenergien schon starke Unterschiede im äußeren Verhalten der Aethane bedingen können. Zudem ist die Frage nach Einfluß und Bedeutung des sog. „temperaturunabhängigen" Faktors bei Zerfallsprozessen nur durch Versuche mit erhöhter Meßgenauigkeit zu beantworten.

Ich hatte die Aufgabe, die Reaktionskinetik der Dissoziationsprozesse in der hier angedeuteten Weise weiterzuentwickeln. Grundsätzliche Erwägungen ließen leicht erkennen, daß von allen Verfahren - mit J_2, NO und O_2 als Reagentien - ausschließlich das experimentell einfachste O_2- Verfahren für eine derartige Arbeit in Betracht kommen konnte. Dieses Verfahren war demnach näher zu studieren und dann auf verschiedene neue Untersuchungsobjekte zu übertragen.

I. Ausarbeitung der Methodik.

a). Grundlagen des Verfahrens.

Wie bereits erwähnt, beruht die Messung von Zerfallsgeschwindigkeiten dissoziabler Aethane mit Hilfe der Sauerstoffmethode darauf, daß beim Schütteln der Aethanlösung mit Sauerstoff in Gegenwart von Pyrogallol die Sauerstoffaufnahme in ihrer Geschwindigkeit dem Aethanzerfall konform ist.

Geschieht dagegen die Autoxydation in Abwesenheit von Pyrogallol, so erfolgt die Sauerstoffaufnahme mit größerer Geschwindigkeit als dem Aethanzerfall entspricht. Die Reaktion zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck und von der Aethankonzentration.

Für diese Anomalie fanden K. Ziegler und L. Ewald[1] folgende Erklärung: Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die Lösung dissoziabler Aethane bilden sich zunächst kurzlebige, labile Peroxyde der wahrscheinlichen Formel R-O-O-. Diese vermögen, wie die Autoren zeigen konnten, ihren Sauerstoff an andere autoxydable Substanzen, sog. Acceptoren A abzugeben. Es kommen auf diese Weise Oxydationsketten von folgendem Schema zustande, wo-

1) Ann. 504. S. 162.

bei A ein beliebiger Sauerstoffempfänger sein kann:

$$R- + O_2 = R-O-O- , \quad R-O-O- + A = R- + AO_2$$

Die Länge der Reaktionskette ist dadurch begrenzt, daß schließlich einmal das Radikal durch die Reaktion ROO- + R- = ROOR festgelegt wird. Je nach Wahl des Acceptors werden verschiedene Kettenlängen erhalten. So fanden K. Ziegler und L. Ewald bei den meisten Acceptoren für die Kettenlänge durchschnittlich 20 bis 100, bei Verwendung von Dimethylbenzofulven jedoch bis zu 55000 Kettenglieder.

Bei Abwesenheit eines geeigneten Acceptors vermag das Hexaphenylaethan selbst, das von molekularem Sauerstoff sonst nicht im geringsten angegriffen wird, die Stelle des Sauerstoffempfängers zu übernehmen:

$$R- + O_2 = ROO- , \quad ROO- + R-R = (RR,O_2) + R-$$

Die sich so ausbildende Oxydationskette, die allerdings eine Länge von bestenfalls nur etwa zwei Gliedern aufweist, bewirkt, daß der Zerfall eines Aethanmoleküls die sofortige Oxydation von bis zu vier anderen, noch nicht zerfallenen Aethanmolekülen nach sich zieht, und zwar wird, wie man leicht einsieht, die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses um so größer sein, je konzentrierter die Aethanlösung ist. Dem entspricht die Beobachtung, daß die Geschwindigkeits"konstante" der Sauerstoffabsorption um so größer ist, je konzentrierter die Lösung. Aber auch der Sauerstoffpartialdruck muß, im Einklang mit dem Experiment, die zusätzliche Sauerstoffabsorption begünstigen, da erhöhte Sauerstoffkonzentration die stationäre R- Konzentration herabsetzt und damit die Lebensdauer von R-O-O- erhöht.

Wie schon erwähnt, verschwindet diese Anomalie vollkommen, wenn man in Gegenwart von Pyrogallol arbeitet. Auch die Sauerstoffübertragung auf einen fremden Acceptor wird durch die Anwesenheit von Pyrogallol verhindert. Es treten keine Oxydationsketten mehr auf. Die Autoren erklären dies dadurch, daß das Pyrogallol auf Grund seiner sog. Inhibitorwirkung die Oxydationsketten verhindert, wahrscheinlich derart, daß es ein H-Atom an das primär gebildete labile Peroxyd abgibt und dieses hierdurch sofort nach seinem Entstehen stabilisiert. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt in diesem Fall mit der gleichen Geschwindigkeit wie der Aethanzerfall. Die Reaktion ist jetzt, wie Seib bei seinen Versuchen zeigen konnte, in weiten Grenzen vom Sauerstoffdruck und von der Aethankonzentration unabhängig. Sie ist eine Reaktion erster Ordnung.

b). Entwicklung der besten experimentellen Anordnung.

Seib verwendete für seine Messungen eine Versuchsanordnung, die der von K.Weber beim NO-Verfahren beschriebenen Differential-Apparatur[1] ähnlich war, und die durch Fig.1 dargestellt ist: Zwei Glasgefäße (Fig.2), in denen sich gleiche Mengen Lösungsmittel mit Pyrogallol befanden, wurden in einem Thermostaten durch einen Exzenter heftig senkrecht geschüttelt. In beide reichte durch den oberen langen Hals über die Gummidichtung (g) je ein Glasstab (S) von der aus der Fig.2.ersichtlichen Konstruktion. An jedem der Stäbe war am Ende eine Ampulle mit Aethan-bezw. Radikal-lösung eingekittet. Diese Schüttelgefäße, von denen das eine als Reaktionsgefäß, das andere als Vergleichsgefäß diente,waren durch starkwandige Gummischläuche mit einem Differentialmanometer (Fig.3) verbunden.Nachdem eine Zeitlang zum Temperaturausgleich auf Konstanz geschüttelt war, wurde die eine Ampulle zertrümmert, der Verbindungshahn zwischen den beiden Schenkeln des Differentialmanometers geschlossen, und die Abnahme des Gasdrucks zeitlich verfolgt. An die erste Messung schloß sich sofort eine zweite durch Zertrümmern der Ampulle im Vergleichsgefäß. Die innere Übereinstimmung der Einzelserien war nicht sehr groß,auch wichen häufig die Mittelwerte verschiedener Messungen ziemlich stark voneinander ab. So zeigten die Konstanten häufig ein geringes Steigen oder Fallen innerhalb der einzelnen Reihe. Die am Anfang und gegen Ende des Versuchs erhaltenen Werte waren infolge der Schwierigkeit der Ablesung oft nicht mehr brauchbar.Unter den Mittelwerten gleicher Meßreihen waren Abweichungen von 4-5% häufig. Gelegentlich kamen sogar solche von 20% vor,sodaß für die Ermittlung eines genauen Wertes der Zerfallskonstanten eine sehr große Zahl von Messungen nötig war.

Dies veranlaßte mich zunächst einmal nach den Ursachen dieser Ungenauigkeiten zu forschen, um diese dann zu beseitigen und so das Verfahren zu einer äußerst exakten Meßmethode zu gestalten.

Gründe für diese Ungenauigkeiten hatte ich in zwei grundsätzlich voneinander verschiedenen Richtungen zu suchen:Im Reaktionsraum, bedingt durch unerwünschte Nebenreaktionen.und in der apparativen Versuchsanordnung.

Seib verwandte Lösungen des Hexaphenylaethans, die undefinierte Verunreinigungen enthalten können: Durch Licht entsteht z.B. das Bis- 9-Phenylfluorenyl, das gleichfalls sauerstoffempfindlich ist. Durch Sauerstoff scheint auch Phenol gebildet werden zu können,jedenfalls riechen ältere Hexaphenylaethanlösungen häufig nach Phenol. Um derartige Komplikationen auszu-

1) Ann.504. S.154.

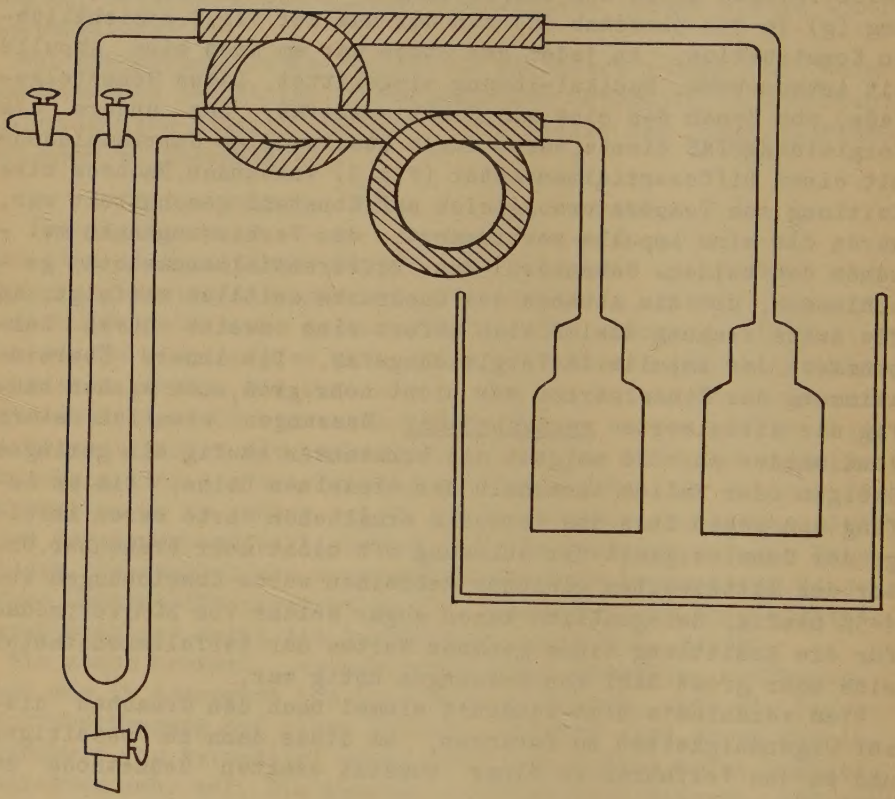


Fig.1

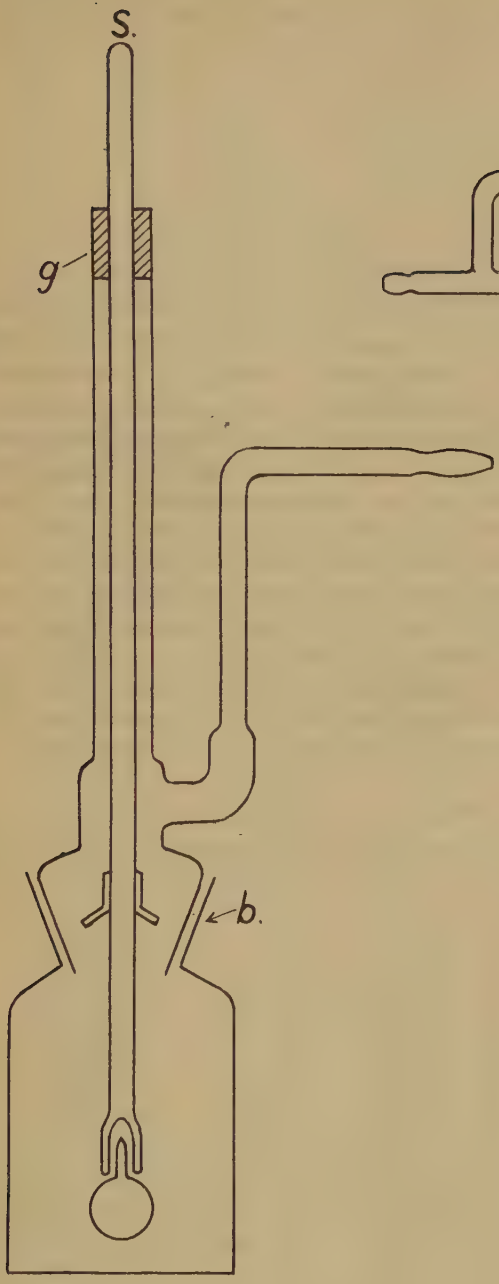


Fig.2

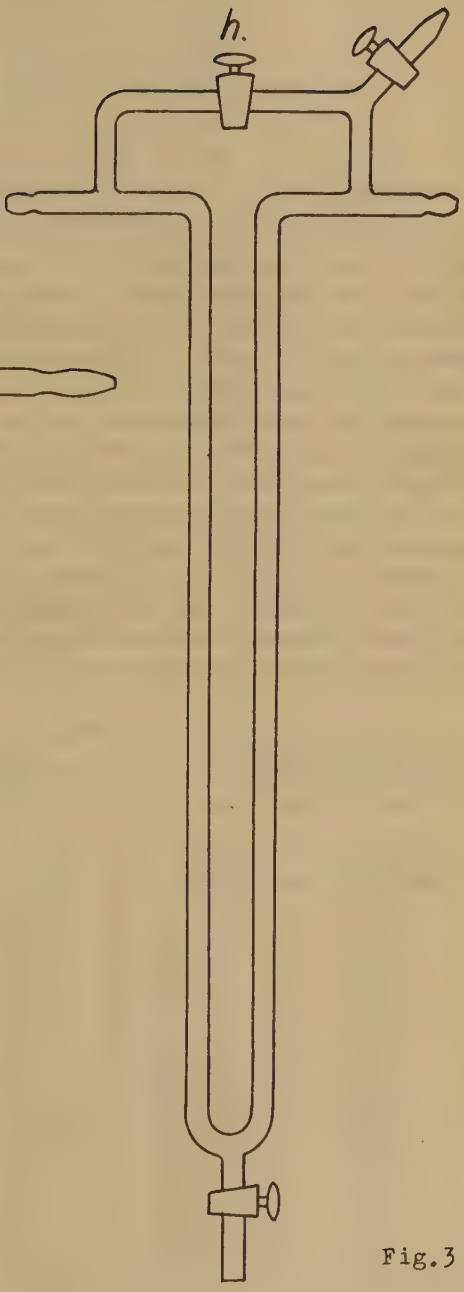
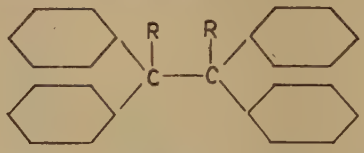


Fig.3

schließen und jedenfalls von einer wohldefinierten Substanz auszugehen, legte ich meinen Untersuchungen kristallisierte Tetraphenyldialkylaethane vom Typ



(R = $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-CH(CH_3)_2$)

zu Grunde. Diese sind von Ziegler und Schnell[1] erstmalig dargestellt und flüchtig untersucht worden. Sie kristallisieren gut und sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich luftbeständig. Allerdings sind starke Unterschiede vorhanden: Das Methyl-Derivat z.B. ist wesentlich beständiger als der Aethyl-Körper.

Ich begann meine Versuche mit dem Tetraphenyl-di-aethyl-aethan, das, wie sich herausstellte, bei Zimmertemperatur eine Zerfallsgeschwindigkeit von sehr bequemer Größenordnung besitzt, zunächst unter Benutzung der Seib'schen Originalapparatur.

Das Ergebnis einer größeren Zahl von Einzelmessungen bei den Temperaturen 15, 20, 25 und 30° in Toluol als Lösungsmittel war die Erkenntnis, daß die Versuche mit dem neuen Aethan auch nicht genauer waren als die Messungen Seibs am Hexaphenylaethan. Zwar konnten einzelne Messungen von ganz annehmbarer innerer Übereinstimmung ausgeführt werden wie z.B. die folgende:

Tab.1.

Zerfallsgeschwindigkeit des Tetraphenyl-di-aethyl-aethans bei 20,0° und 1 Atm. O_2 in Toluol.

t min.	1-x	k
0	1,000	-
0,30	0,955	0,1535
0,59	0,910	0,1595
0,93	0,864	0,158
1,29	0,818	0,1545
1,67	0,773	0,153
2,07	0,728	0,1535
2,50	0,683	0,1525
2,92	0,638	0,1535
3,39	0,592	0,154
3,92	0,547	0,154
4,48	0,502	0,1535
5,10	0,457	0,153
5,79	0,412	0,153
6,52	0,366	0,154
7,41	0,320	0,1535
8,40	0,276	0,153

Mittel k = 0,1545

maximale + 3,2%
Abweichung - 1,3%

1). Ann. 437. S. 227

Fortsetzung der Tabelle 1.

t min.	1-x	k
9,47	0,230	0,155
10,90	0,185	0,1545
12,70	0,139	0,155
15,10	0,0924	0,157
19,12	0,049	0,1575

Ohne ersichtlichen Grund sahen die Messungen aber häufig auch so aus, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Tab.2.

Zerfallsgeschwindigkeit des Tetraphenyl-di-aethyl-aethans bei 20,0° und 1 Atm. O_2 in Tuluol.

t min.	1-x	k
0	1,0	-
0,27	0,967	0,1365
0,55	0,926	0,142
0,83	0,884	0,150
1,17	0,843	0,147
1,42	0,802	0,154
1,77	0,760	0,1555
2,12	0,719	0,156
2,49	0,678	0,156
2,89	0,636	0,1565
3,30	0,595	0,1575
3,69	0,554	0,160
4,23	0,512	0,158
4,74	0,471	0,159
5,26	0,430	0,160
5,85	0,389	0,163
6,52	0,347	0,162
7,24	0,306	0,1635
8,02	0,264	0,1655
8,98	0,223	0,167
10,02	0,182	0,170
11,36	0,1405	0,173
13,15	0,0991	0,175
16,60	0,0578	0,172

Mittel k = 0,1605

maximale +9,5%
Abweichung -11 %

Die Gesamtfehlerstatistik von 11 Messungen der Zerfallskonstanten des Tetraphenyl-di-aethyl-aethans bei 20,0° in Toluol hatte folgendes Aussehen:

Tab.3.

Vers. No.	k Mittel	Zahl der Meßpkte.	Abweichungen der k vom Mittel auf 100 Meßpunkte umgerechnet.				
			bis 1%	1-2%	2-4%	4-10%	>10%
13	0,1485	19	47	25	21	-	6
14	0,1523	14	85	7	-	8	-
15	0,1529	16	75	19	-	6	-
16	0,1518	20	65	20	15	-	-
17	0,1521	20	60	15	15	10	-
18	0,1522	19	73	11	5	11	-
19	0,1595	23	52	22	22	4	-
20	0,1605	24	17	13	29	33	8
21	0,1545	21	76	14	10	-	-
22	0,1535	20	75	10	5	10	-
23	0,1539	22	64	23	9	4	-

Die Mittelwerte der k geben als Generalmittel 0,1534.Von den 11 k weichen hiervon 7 um 1%, 1 um 2%, 2 bis 4% und 1 um noch mehr ab.

Häufig traten, was aus der Statistik nicht zu ersehen ist, sehr starke systematische Gänge in den Konstanten auf, vor allem bei höheren Temperaturen, deren Anwendung beim Studium des Methyl-Körpers notwendig wurde.

Solche Messungen zeigten dann auch einen "Nachgang" am Manometer über das eigentliche Versuchsende hinaus, und es erwies sich als unsicher und nicht ohne Willkür möglich, diese Gänge rechnerisch zu eliminieren.

Trotz der offenbar noch nicht sehr großen Genauigkeit gestatteten diese Messungen aber bereits gewisse,für die Theorie der Dissoziationsprozesse wichtige Aussagen, auf die aber hier zunächst nicht näher eingegangen werden soll.

Nachdem so der Ersatz der empfindlichen Hexaphenylaethanlösung (Seib) gegen reine und wohlcharakterisierte, feste dissoziable Aethane keine wesentliche Besserung der Versuche gebracht hatte,mußten die Mangel und Fehler in der Apparatur gesucht und beseitigt werden.Dies gelang in zeitraubender Kleinarbeit.

Systematische Gänge, die immer wieder,vor allem bei langdauernden Messungen bei hoher Temperatur auftraten, können nur auf Unsymmetrien in der Apparatur beruhen. Diese können zunächst ihre Ursache in kleinen Undichtigkeiten haben, die mal hier, mal da auftreten und so ohne ersichtliche Regelmäßigkeit stören. Derartige Fehler wurden durch folgende Maßnahmen beschränkt:

1). Vermeidung jeder Gummi-verbindung in der Apparatur. Die Schläuche zum Differentialmanometer ersetzte ich durch bewegliche Glaskapillaren, die an den Manometerschenkeln und den Reaktionsgefäßen durch Normalschliffe mit Picein festgekittet wurden.

Schwieriger waren die Gummidichtungen bei g (Fig.2) zu ersetzen, da diese ja die bewegliche Durchführung der die Ampullen tragenden Glasstäbe gewährleisteten. Und doch war gerade an dieser Stelle die Verwendung von Gummi gefährlich, da es der Einwirkung des Lösungsmittels in den Reaktionsgefäßen ausgesetzt ist und durch Quellungserscheinungen Volumenänderung des Gasraums herbeiführen kann.

Die Schwierigkeit ließ sich überwinden durch eine Konstruktion nach Fig.4. Während der Vorperiode sind die Glasstäbe mit den Ampullen durch das Gummi bei g beweglich gedichtet, und während dieser Zeit besteht auch noch keine Gefahr. Beim Zerbrechen der Ampulle durch Herunterstoßen der Stäbe S wird gleichzeitig die definitive Gummi-freie Dichtung an den Schliffen Sch herbeigeführt.

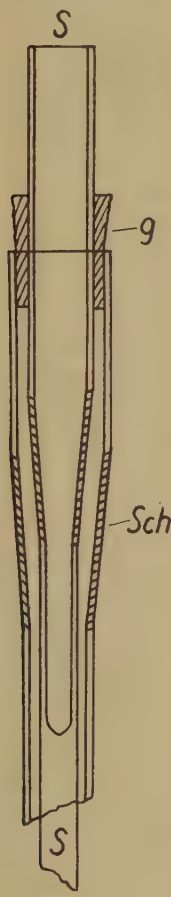


Fig.4.

2). Möglichste Beseitigung von Schliffverbindungen an gefährdeten Stellen.

Als eine Quelle dauernder Störung haben sich die Schliffe (Fig.2.b) an den Seibschen Reaktionsgefäßen erwiesen. Sie halten zwar bei tiefen Temperaturen dicht, geben aber bei höheren Temperaturen ($> 50^{\circ}$) Anlaß zu Undichtigkeiten. Wahrscheinlich handelt es sich einfach um ein Entweichen des Reaktionsmediums durch den kapillaren Zwischenraum des Schliffs. Kombination der oben unter 1) an zweiter Stelle genannten Maßnahme mit der Beseitigung des Schliffs am Reaktionsgefäß führt zu einer Konstruktion nach Fig.5.

Der obere Schliff ist dabei unbedenklich, da er aus dem Thermostaten herausragt und somit kalt gehalten wird. Er ist zudem durch die obere Gummidichtung nochmals gesichert.

Ein Anlaß zu gelegentlichen Störungen war ferner der Hahn (Fig.3.h) am Differentialmanometer. Es kam vor, daß er die beiden Hälften der Apparatur nicht völlig dicht voneinander abschloß. Diese Komplikation ist schließlich durch eine Konstruktion beseitigt worden,

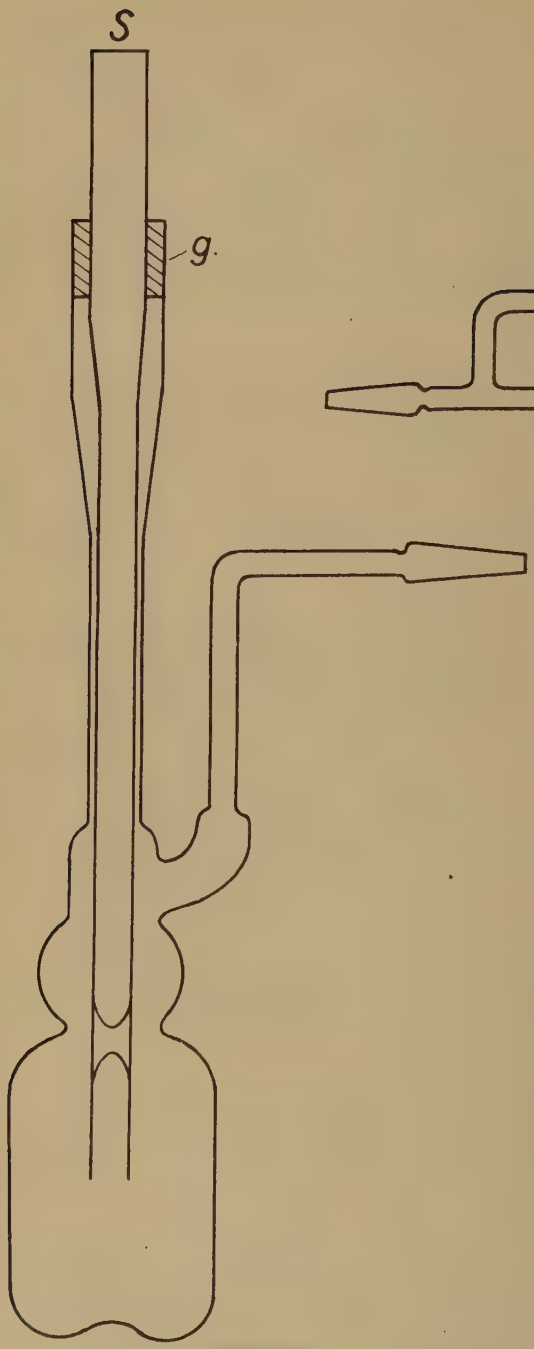


Fig.5

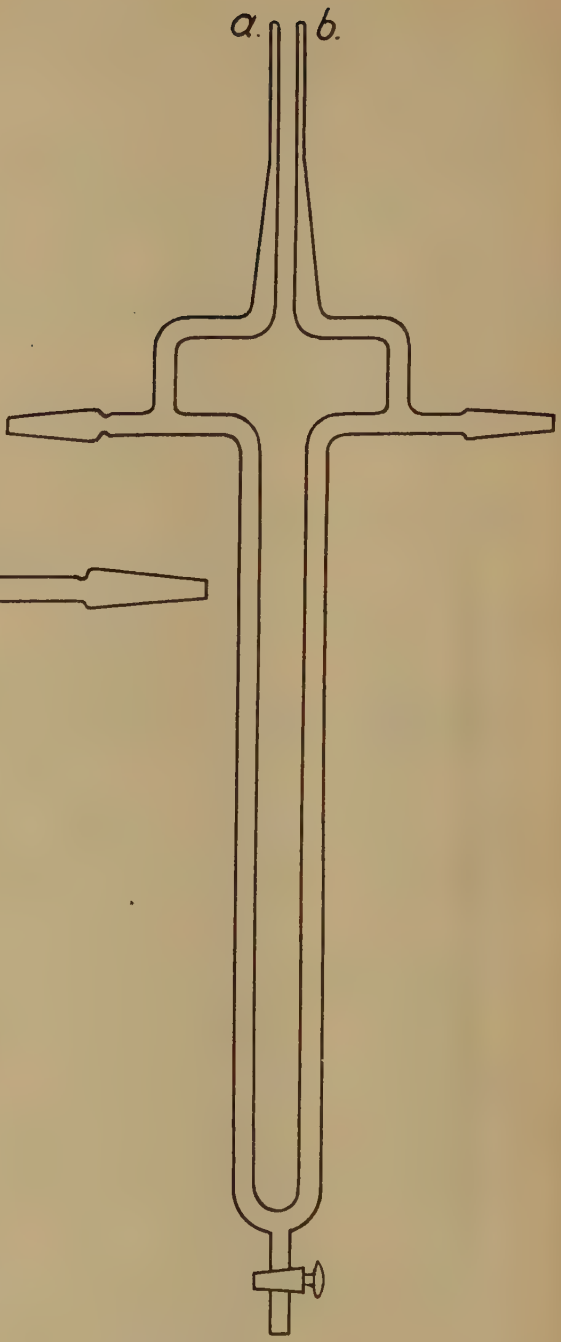


Fig.6

wie sie Fig.6 zeigt. Während der Vorperiode haben die beiden Kapillaren a und b Verbindung mit der Außenluft.Bei Beginn der eigentlichen Messung werden sie mittels eines kleinen Flämmchens zugeschmolzen.

Diese Verbesserungen der Apparatur brachten bereits viele Störungen zum Verschwinden. Es blieben jedoch gewisse kleine Effekte bestehen, die allem Anschein nach nur noch im Reaktionsraum selbst liegen konnten.

Würden im Reaktionsgefäß und im Vergleichsgefäß alle Bedingungen vollkommen gleich sein,bis auf die durch den Aethanzerfall bedingte Sauerstoffabsorption,so könnte kein Gang auftreten. Die Sauerstoffabsorption müßte aufhören,wenn alles Aethan zerfallen ist. Dies läßt sich praktisch jedoch nicht verwirklichen, da schon durch die Zugabe des Aethans in das Reaktionsgefäß die Symmetrie gestört wird.

Daß hierbei die aus dem Aethan bezw. die aus dem Radikal mit Sauerstoff entstehenden Oxydationsprodukte noch eine geringe Sauerstoffaufnahme oder gar Abgabe zeigen,halte ich für unwahrscheinlich,da sonst zwischen Endgang und Substanzmenge irgend ein Zusammenhang bestehen müßte. Dies ist nicht der Fall. Bei der einen Messung tritt ein Gang auf,bei der anderen nicht, ohne daß sich dabei eine bestimmte Regelmäßigkeit feststellen ließ.

Eine andere Möglichkeit für das Auftreten dieser Blindgänge bestand darin, daß das in beiden Gefäßen in genau gleicher Menge vorhandene Pyrogallol, das ja in neutraler oder gar sauerer, nicht wäßriger Lösung mit Sauerstoff praktisch, nicht reagiert,durch Stoffe,die nur in einem der Gefäße vorhanden sind, zu einer ganz geringen Sauerstoffabsorption veranlaßt werden kann. Diese Annahme wurde in meinen Versuchen bestätigt.

So beobachtete ich,daß der Gips,mit dem ich anfangs wie Seib bei seinen Versuchen die Ampulle in das Ende des Zertrümmerungsstabes eingekittet hatte, nach dem Versuch immer eine schwarzbraune Färbung aufwies, die nur von Oxydationsprodukten des Pyrogallols herrühren konnte. Besonders stark trat diese Erscheinung auf,wenn die Gipsstelle vor dem Versuch nicht sorgfältig getrocknet war. Hat nun, was praktisch stets der Fall sein wird, der Gips im einen Gefäß einen etwas anderen Feuchtigkeitsgehalt als im anderen Gefäß, so ist schon eine kleine Unsymmetrie da.Um diesen Einfluß des Kittmittels zu verhindern, schmolz ich den Hals der Ampulle direkt an einen Dorn D des Zertrümmerungsstabes an (Konstruktion nach Fig.9). Aber auch die Glasscherben der zertrümmerten Ampulle wiesen nach Beendigung des Versuches an ihren Kanten eine ähnliche Färbung auf, die auf eine Autoxydation des Pyrogallols hindeutete. Es mag

dies z.T. auf einer Oberflächenwirkung beruhen, z.T. aber auch darauf, daß die geringen Spuren Alkali des Glases genügen, um das mit diesen Stellen in Berührung kommende Pyrogallol zu einer schwachen Autoxydation zu veranlassen. Hiermit steht im Einklang, daß die Zugabe einer kleinen Menge einer organischen Säure z.B. Essigsäure oder Benzoesäure den Gesamtverlauf der Messungen deutlich bessert und gleichzeitig das Braunwerden der Scherben verhindert. Auf die absolute Größe der Geschwindigkeitskonstanten waren diese geringen Zusätze ohne Einfluß. Dieser Einfluß der Glasscherben wird dadurch weiter beschränkt daß man unmittelbar vor dem Zerstoßen der Ampulle mit der Substanz im Reaktionsgefäß eine leere Ampulle im Vergleichsgefäß zertrümmert.

Bei den so durchgeführten Messungen waren bei tiefen Temperaturen überhaupt keine Endgänge mehr zu beobachten. Bei mittleren, mehr noch bei höheren Temperaturen ließ sich jedoch das Auftreten eines Ganges auch trotz peinlichstem Arbeiten nicht immer ganz verhindern. Es kam zwischendurch immer wieder vor, daß die eine oder andere Messung einen leichten Gang aufwies. In den meisten Fällen jedoch war dieser dann so klein, daß er keinen merklichen Einfluß auf die Genauigkeit hatte. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Symmetrie zwischen Reaktionsgefäß und Vergleichsgefäß durch Kleinigkeiten in irgendeiner Weise doch gestört wurde, sei es, daß ein kleiner Einfluß der Aethane oder deren Oxydationsprodukten auf die Autoxydation des Pyrogallols bestand, sei es,daß der Scherbeneinfluß sich nicht ganz ausglich.

Diese Gänge konnte ich mit der von mir erstmalig verwendeten fotografischen Registrierung,die jetzt beschrieben werden soll, während längerer Zeit verfolgen und sehr genau bestimmen,sodaß ihre Berücksichtigung bei der Auswertung möglich war.

C.) Die fotografische Registrierung.

Durch die beschriebenen Maßnahmen war an und für sich bereits ein sehr exaktes Arbeiten gewährleistet.Es blieben - bei visueller Beobachtung des Manometers - die Möglichkeiten von Ablesefehlern, auch stellten sowohl sehr rasch als auch sehr langsam verlaufende Messungen ganz erhebliche Anforderungen an den Beobachter. Durch das senkrechte heftige Schütteln zeigte der Meniskus der Manometerflüssigkeit ein Zittern, sodaß die Ablesung der in mm geteilten Skala sehr erschwert wurde. Bei einer sehr schnellen Druckabnahme war die gleichzeitige Ablesung von Manometerstand und Stoppuhr überhaupt unmöglich. Derartige Versuche wurden früher zu zweit durchgeführt, indem ein

Beobachter die Zeit, ein anderer das Manometer ablas. Doch ist es klar, daß auf diese Weise viele Werte ungenau werden mußten. Aber auch bei sehr langsamen Absorptionsgeschwindigkeiten konnte man nur schwer feststellen, wann der Meniskus nun unterhalb, auf oder über dem betreffenden Teilstrich stand. Es war so besonders schwierig zu bestimmen, ob ein kleiner konstanter Endgang vorhanden war, oder ob die Schwankungen lediglich auf den Einfluß des Schüttelns zurückzuführen waren.

Diese Ungenauigkeit der Ablesung veranlaßte mich, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, durch irgendeine Vorrichtung das Wandern des Meniskus und damit die Druckänderung kontinuierlich auf ein Papier aufzuzeichnen. Dann konnte eine fehlerfreie Auswertung nach Schluß des Versuchs jeder Zeit in Ruhe durchgeführt werden. Dies gelang mir auf Grund folgender Tatsache: Wird der Manometerbogen am unteren Ende stark beleuchtet, so wird das Licht, das hier eintritt, infolge totaler Reflexion im gefüllten Manometerschenkel bis zum Meniskus hochgeleitet. Dort wird es an der Meniskuskrümmung nach außen geworfen, sodaß der Meniskus als leuchtender Punkt allein zu sehen ist. Ich brauchte also nur diesen leuchtenden Punkt mit Hilfe einer Linse auf einem lichtempfindlichen Papier, das auf einer sich mit konstanter Geschwindigkeit drehenden Trommel aufgespannt ist, abzubilden, um so eine Kurve der gesamten Absorption in Abhängigkeit der Zeit zu erhalten.

Fig.7 zeigt die gesamte Registriereinrichtung. Die Beleuchtung des unteren Manometerbogens geschah mit einer Lichtquelle L von 100 bis 200 Watt, deren Licht durch einen Kondensor K auf das Manometer konzentriert wurde. Zwischen Kondensor und Manometer befand sich zur Kühlung ein Gefäß G mit fließendem Wasser. Der eine Manometerschenkel mit dem leuchtenden Meniskus M, das Objektiv O und eine Trommel T mit Antrieb S sind in einem lichtdichten Kasten derart angeordnet, daß das Objektiv von dem Manometerschenkel mit Meniskus auf der Trommel ein gleichgrosses umgekehrtes Bild entwirft. Als Objektiv verwendete ich ein Zeiss-Tessar 1:6,3 mit einer Brennweite von 13,5 cm. Der Verschluß - ein normaler Fotoapparatverschluß - konnte von außen bedient werden. Die lineare Verzeichnung war bei diesem Objektiv bei einer Abbildung von 15 cm nur sehr gering und konnte vernachlässigt werden, vergl. Tab.4. Die Trommel war 15 cm hoch und besaß mit Papier genau 30 cm Umfang. Diese Länge des Umfangs hatte den Vorteil, daß in den meisten Fällen 1mm des Papiers einer einfachen Minutenzahl entsprach. Als Papier verwendete ich hochempfindliches Bromsilber-Registrierpapier mit mm-Teilung, das durch eine Schiene auf der Trommel befestigt wurde. Die Papiere wurden in der Dunkelkammer nach Herausnehmen der

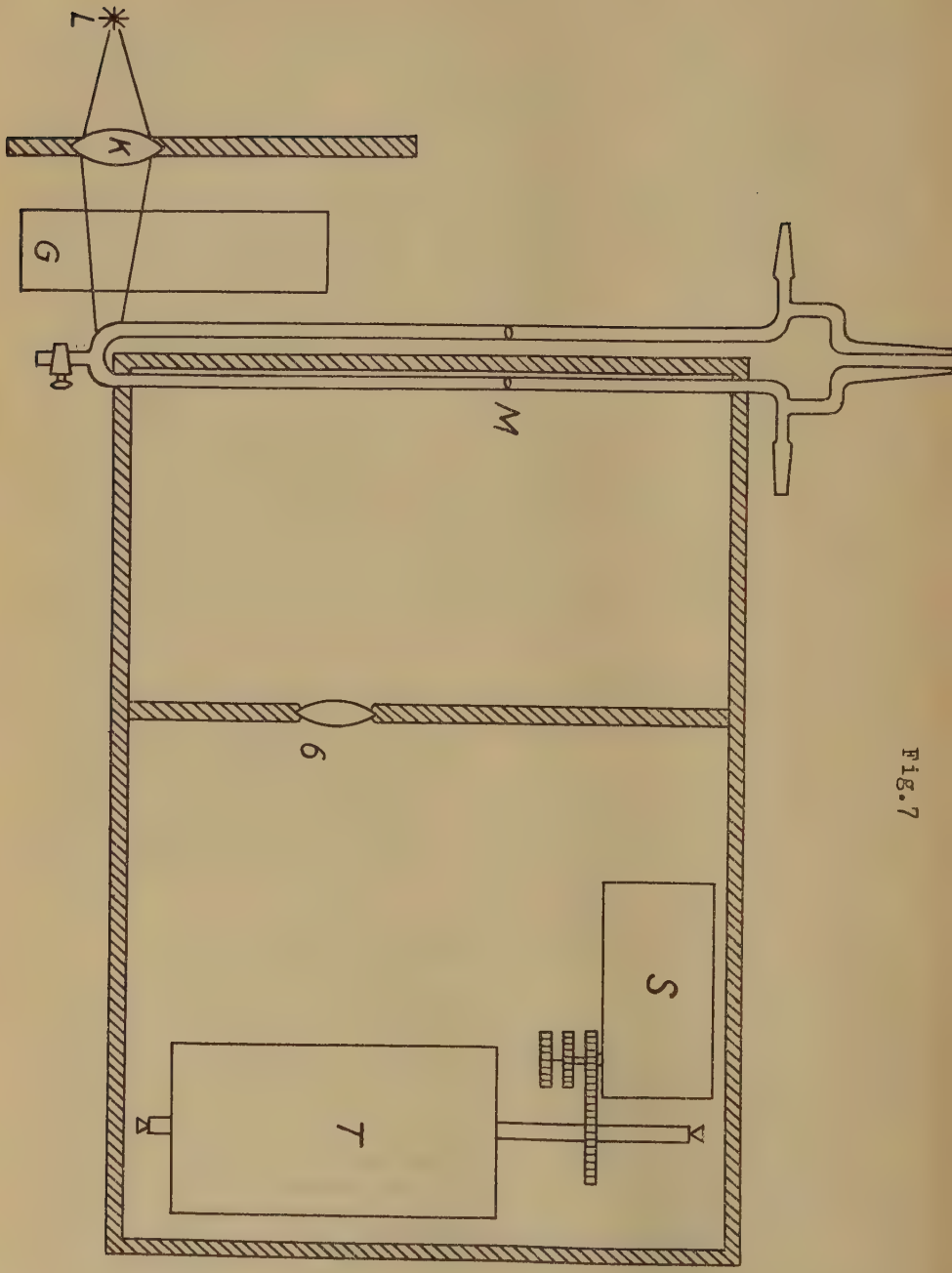


Fig.7

Trommel gewechselt. Der Antrieb der Trommel erfolgte durch einen selbstanlaufenden Synchronmotor S einer elektrischen Uhr, auf dessen Sekunden-Minuten-und Stunden-Achse je ein Zahnrad aufgesetzt war, das man mit einem Zahnrad auf der Trommelachse kuppeln konnte. Durch fünf verschiedene Übersetzungszahnräder, die auf einer gesonderten Achse dazugeschaltet werden konnten, war es möglich, eine große Zahl von verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten einzustellen. Da die Trommel sehr leicht gebaut war und zwischen Spitzen lief, war die Kraft des verhältnismäßig kleinen Motors bei weitem ausreichend. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten stimmten genau, wie leicht mit der Stoppuhr nachgeprüft werden konnte.

Tab.4.

Manometer außen cm	Papier cm	Bürette ccm	ccm/cm Außenskala	ccm/cm Papier.
0	0	0	-	-
1	0,92	0,23	0,23	0,232
2	1,86	0,48	0,25*	0,266*
3	2,81	0,70	0,22	0,232
4	3,78	0,93	0,23	0,237
5	4,8	1,18	0,25*	0,245*
6	5,73	1,41	0,23	0,247
7	6,76	1,65	0,24	0,233
8	7,78	1,89	0,24*	0,26 *
9	8,76	2,14	0,25*	0,255*
10	9,75	2,47	0,23	0,232
11	10,73	2,60	0,23	0,232
12	11,71	2,83	0,23	0,234
13	12,69	3,06	0,23	0,234

Um die Proportionalität zwischen den absorbierten ccm Sauerstoff und den cm der Manometerskala bzw. des Registrierpapiers zu prüfen, habe ich die Anzahl ccm gemessen, die man bei zusammengestellter Apparatur aus einem Gefäß herausnehmen muß, um ein Steigen von 1 cm am Manometer, am äußeren, freien Schenkel gemessen, zu erhalten. Es läßt sich dies über einen der oberen Ansätze (Fig.6,a,b,) am Manometer vermittels einer kleinen Gasbürette leicht durchführen. Wie man aus Tab.4 ersieht, ist innerhalb der Versuchsbedingungen Proportionalität vorhanden. Die Werte*, die sowohl für die Außenskala wie für das Papier innen herausfallen, sind offenbar durch die verhältnismäßig un-

ungenaue Bürettenablesung bedingt.

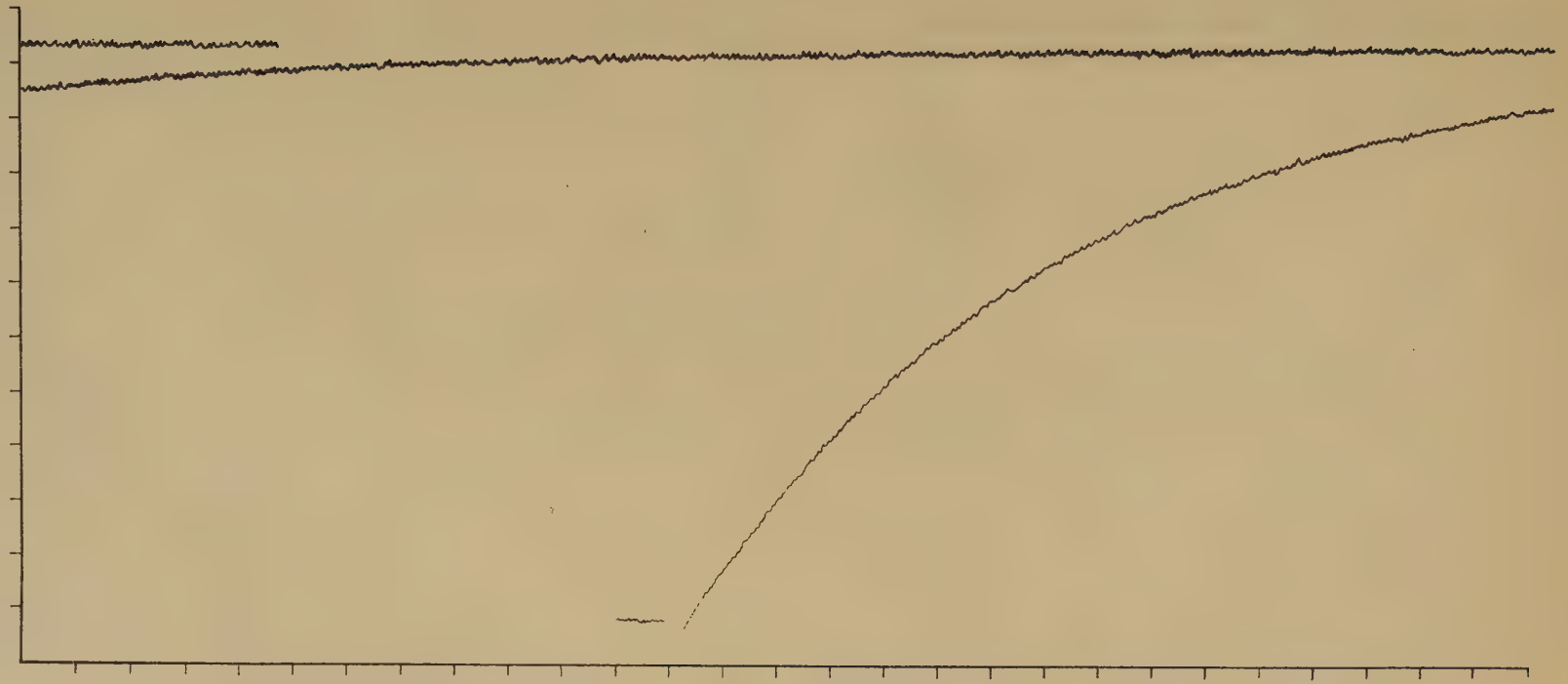
Eine der ersten mit dieser neuen Anordnung erhaltenen Registrierkurven zeigt Fig. 8. Der Gesamtcharakter der Kurve als Bild einer Reaktion erster Ordnung tritt deutlich in Erscheinung, doch ist das starke „Zittern" noch sehr unschön, wenn es auch leicht graphisch durch Konstruktion einer „ausgeglichenen" Kurve kompensiert werden könnte.

Dies wurde jedoch nicht durchgeführt, da es aussichtsreicher erschien, das Zittern experimentell zum Verschwinden zu bringen. Das gelang durch Übergang vom senkrechten zum waagrechten Schütteln. In Gefäßen nach Fig. 5 schießt beim senkrechten Schütteln die Flüssigkeit auf und ab und bewirkt Kompressionen und Expansionen des Gases in der Ableitung zum Manometer. Diese bewirken das „Zittern". Ich ging jetzt zu Gefäßen der Fig. 10 über, die um einen bei d liegenden Drehpunkt pendelten. Dies brachte das „Zittern" sofort weitgehend zum Verschwinden, wie die folgenden Reaktionskurven (Fig. 11, 12, 13) zeigen. Es ist sehr deutlich zu erkennen, mit welcher Genauigkeit sich die einzelnen Ordinaten- und Abszissenwerte aus der Kurvr ablesen lassen. Während bei einer visuellen Ablesung der Manometerskala die Bruchteile von Millimetern nur ungenau geschätzt werden konnten, ist hier die Ermittlung auf ± 0,1 mm genau.

Wie ich bereits geschildert habe, war es bei der visuellen Ablesung schwierig, wenn nicht ganz unmöglich, bei sehr großen Zerfallsgeschwindigkeiten und den damit verbundenen großen Absorptionsgeschwindigkeiten, genaue Werte des Manometerstandes zu beobachten. Aber auch bei den langsamen Geschwindigkeiten und bei der Feststellung des Endwertes war der genaue Manometerstand schwer zu erkennen. Diese Schwierigkeiten sind durch das fotografische Registrierverfahren beseitigt. So konnte ich noch Zerfallreaktionen exakt bestimmen, bei denen die Halbwertszeit nur 0,7 Minuten betrug. Reaktionen mit noch kleinerer Halbwertszeit zu messen, scheiterte lediglich daran, daß dann die Manometerflüssigkeit ein deutliches Nachhinken zeigte. Bei Messungen sehr großer Halbwertszeiten, d. i. bei sehr langsamen Zerfallgeschwindigkeiten bietet das neue Verfahren den Vorteil, daß man den Versuch beliebig lange ohne Aufsicht laufen lassen kann. Der Endwert, dessen Größe für die Berechnung sehr wesentlich ist, kann mit größter Exaktheit bestimmt werden. Das Auftreten eines Ganges ist sofort erkennbar, die Größe des Ganges läßt sich sehr genau ermitteln.

Die Auswertung der Kurven erfolgte in der Weise, daß zu den Abszissenwerten t im Abstand von 5 zu 5 mm die zugehörigen Ordinatenwerte p aus der Kurve abgelesen wurden. Es wurden durchschnittlich 20 bis 40 Punkte, die gleichmäßig auf die ganze

Fig.8



Zerfallsgeschwindigkeit des Tetraphenyl-di-isopropyl-aethans bei 30,09° und 0,2 Atm. O_2 in Brombenzol.
Eine Umdrehung in 3 Stunden. Kurve bei senkrechtem Schütteln.

Fig.9

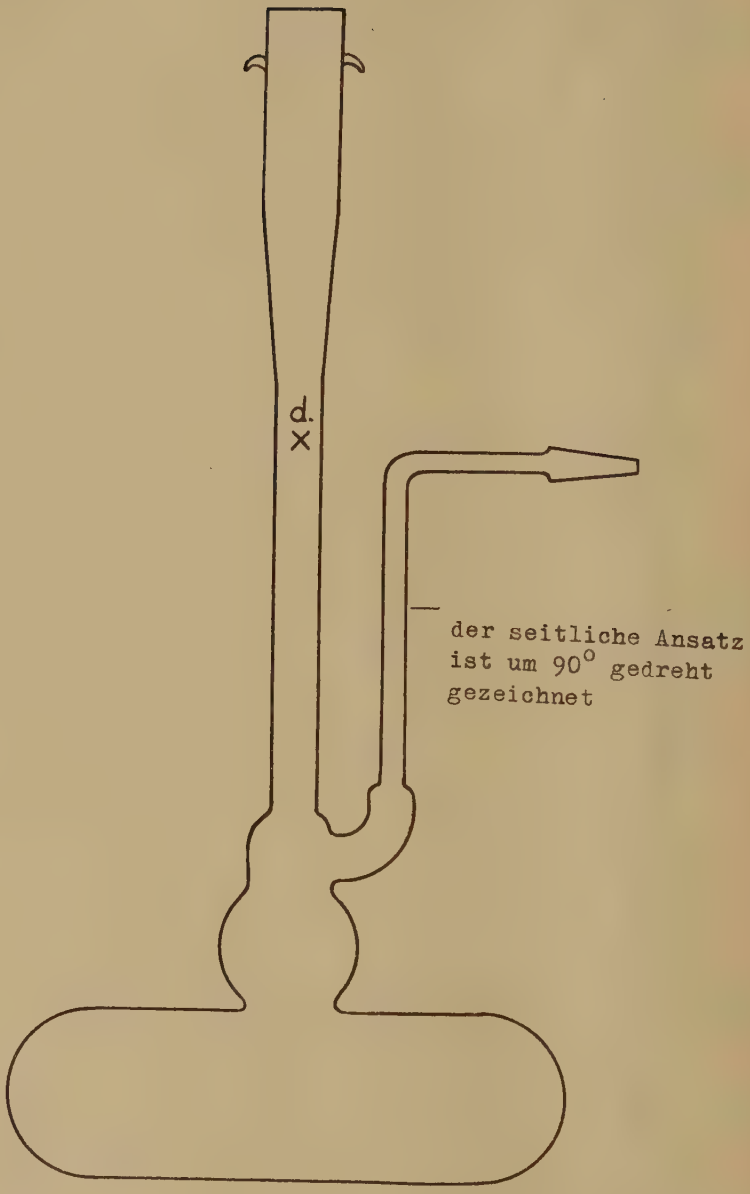
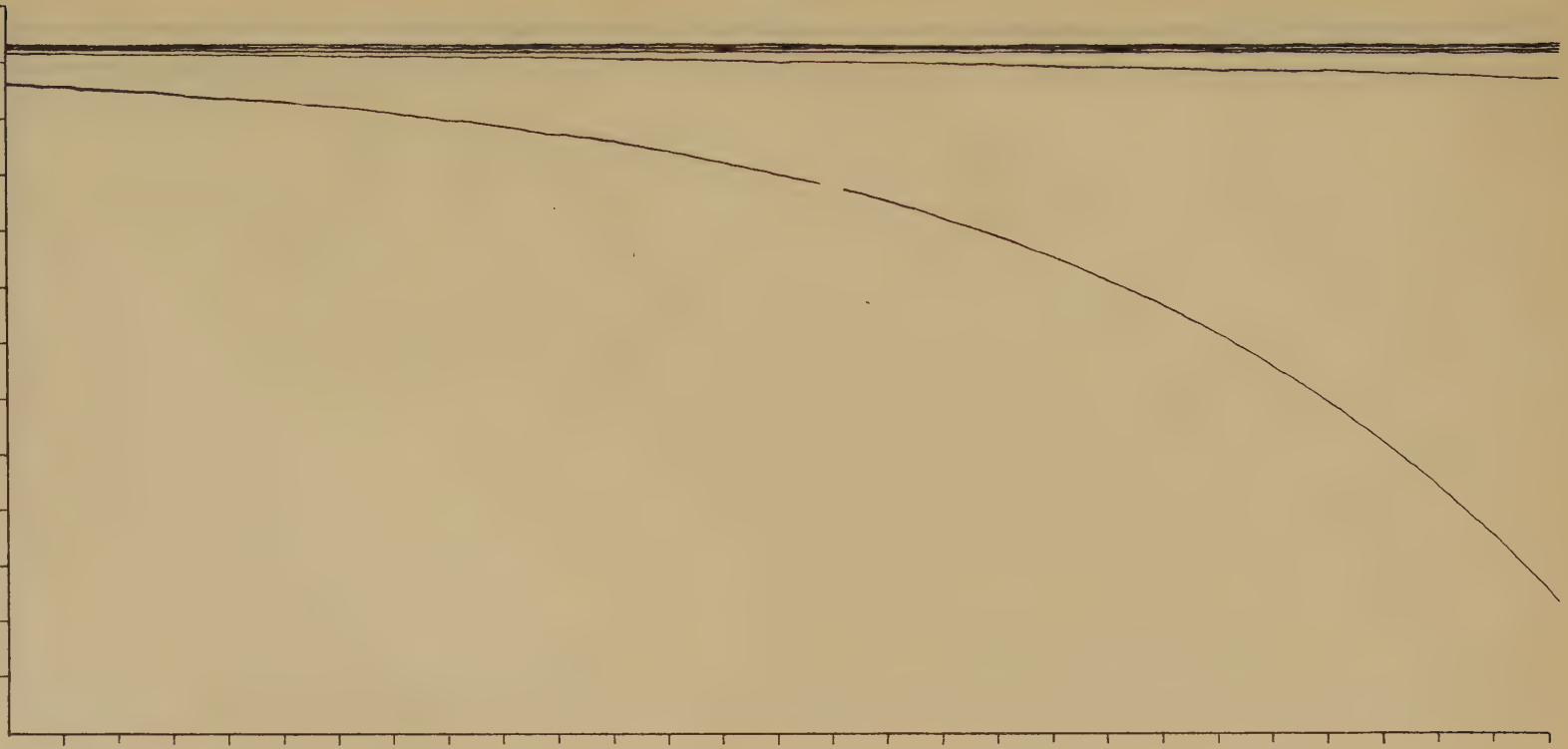


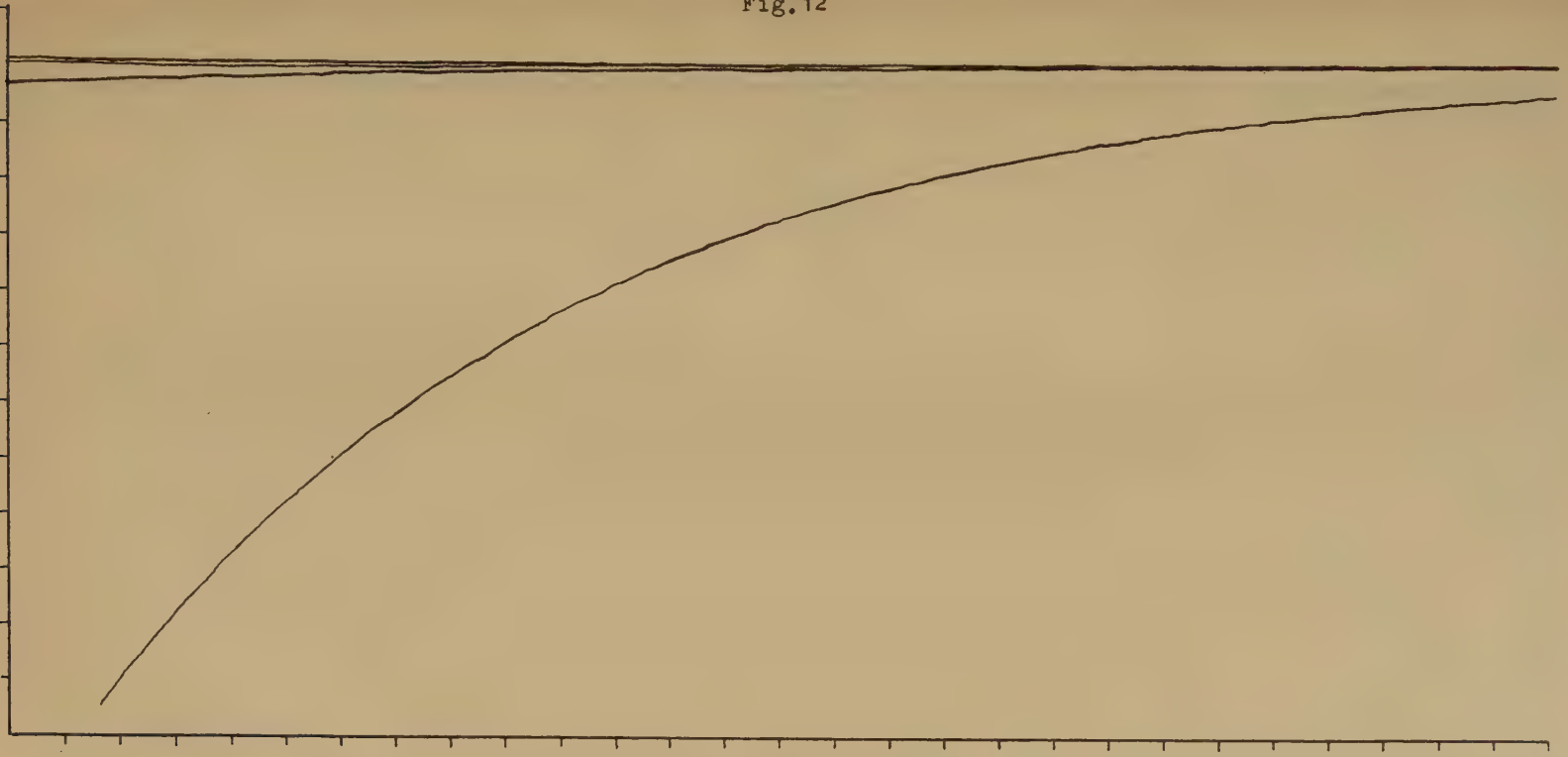
Fig.10

Fig.11



Zerfallsgeschwindigkeit des Tetraphenyl-di-aethy-aethans bei 30,09°
und 0,2 Atm. O_2 in Brombenzol
K=0,531 $\pm \frac{1,2}{1,5}$ % Eine Umdrehung in 6 Minuten. Kurve bei wagrechtem Schütteln

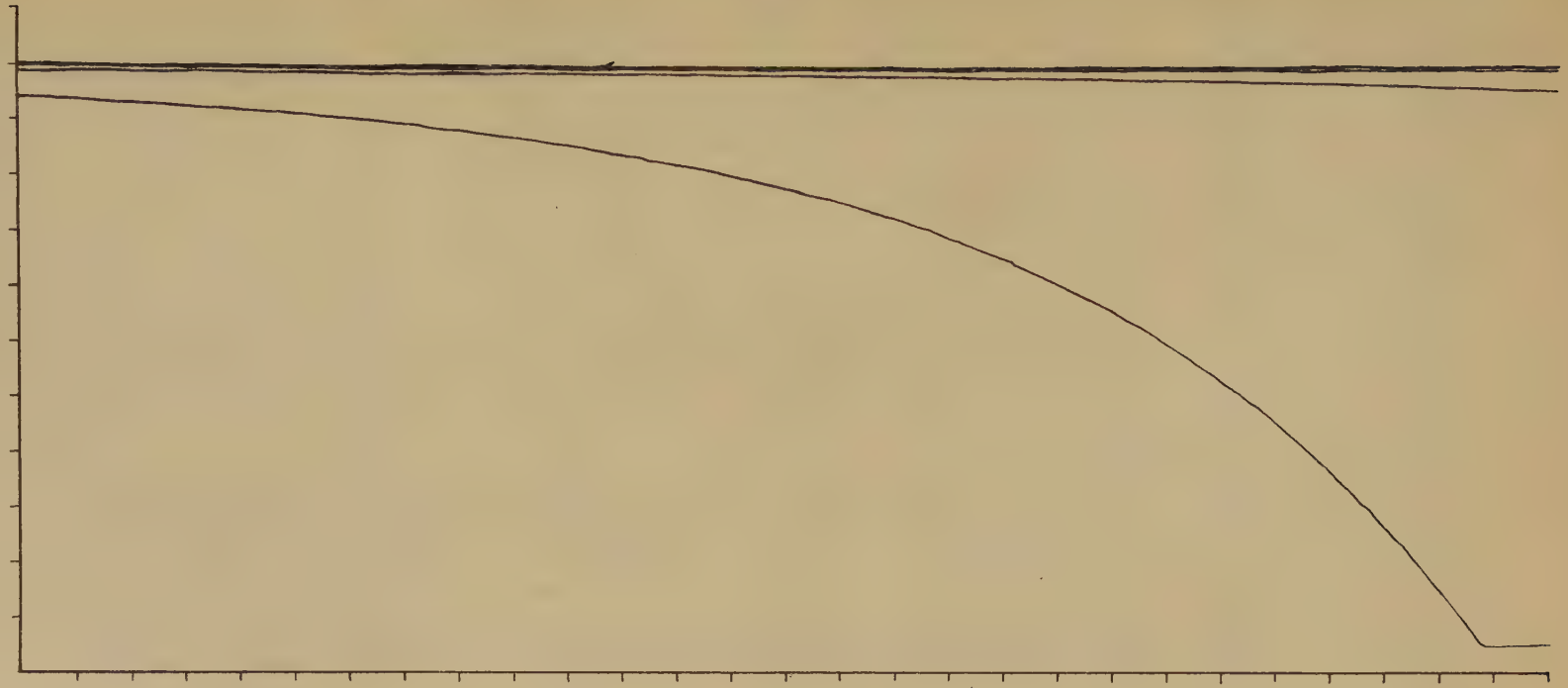
Fig.12



Zerfallsgeschwindigkeit des Tetraphenyl-diaethyl-aethans bei 20,05° und 1 Atm. O_2 in Brombenzol

$K=0,1159 \pm^{0,8}_{1,0}$ % Eine Umdrehung in 30 Minuten. Kurve bei wagrechtem Schütteln.

Fig.13



Zerfallsgeschwindigkeit des Tetraphenyl-di-isopropyl-aethans bei 20,05° und 0,2 Atm. O_2 in Brombenzol

K=0,005286 $^{+\ 1,3}_{-\ 2,5}$ % Eine Umdrehung in 12 Stunden. Kurve bei wagrechtem Schütteln.

Kurve verteilt waren, ausgewertet.

Um die Auswirkung dieser Verbesserungen besonders anschaulich zu machen, zeige ich zunächst das Gesamtbild einer solchen Auswertung:

Tab.5.

Zerfallsgeschwindigkeit des Tetraphenyl-di-aethyl-aethans bei 20,05° und 1 Atm. O_2 in Brombenzol mit geringem Zusatz an Eisessig.

t min	a-x	$10g \frac{a}{a-x}$	k
0	10	-	-
0,57	9,36	0,0287	0,1163
1,07	8,83	0,054	0,1168
1,57	8,34	0,0788	0,1161
2,07	7,88	0,1035	0,1155
2,57	7,44	0,1284	0,1155
3,07	7,02	0,1537	0,1156
3,57	6,66	0,1765	0,1156
4,07	6,26	0,2034	0,1152
4,57	5,92	0,2277	0,1149
5,07	5,59	0,2526	0,1151
5,57	5,28	0,2774	0,1150
6,07	4,99	0,3018	0,1149
6,57	4,70	0,3279	0,1152
7,07	4,43	0,3536	0,1152
7,57	4,16	0,3809	0,1161
8,07	3,94	0,4045	0,1159
8,57	3,70	0,4318	0,1163
9,07	3,49	0,4572	0,1163
9,57	3,31	0,4802	0,1160
10,07	3,11	0,5072	0,1164
10,57	2,93	0,5331	0,1166
11,07	2,76	0,5591	0,1169
11,57	2,62	0,5817	0,1160
12,07	2,47	0,6073	0,1162
12,57	2,33	0,6326	0,1164
13,07	2,20	0,6576	0,1165
13,57	2,07	0,6840	0,1166
14,07	1,97	0,7055	0,1160
14,57	1,84	0,7352	0,1168
15,07	1,74	0,7595	0,1167
16,07	1,55	0,8097	0,1162
17,07	1,40	0,8639	0,1156

Mittel k

$0,1160 \pm 0,001$

oder $\pm$ 1%.

Fortsetzung der Tab.5:

t min	a-x	10g $\frac{a}{a-x}$	k
18,07	1,24	0,9066	0,1159
19,07	1,11	0,9547	0,1157
20,07	0,98	1,0088	0,1153
22,07	0,78	1,1079	0,1159
24,07	0,63	1,2007	0,1155

Im Verlaufe der Gesamtarbeit sind 64 Kurven ausgewertet worden, deren Genauigkeit allerdings nicht immer ganz die des hier angegebenen Versuchsprotokolls erreichte. Andererseits kamen auch noch bessere Messungen vor mit Abweichungen von nur 0,65% der Einzel-k vom Mittel. Wie sehr die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Messungen gesteigert worden ist, ergibt sich beim Vergleich der folgenden Statistik mit der auf S.15 Tab.3 gegebenen Fehlerdiskussion der Seib'schen Ausführung des Sauerstoffverfahrens

Die innere Übereinstimmung ist jetzt eine sehr gute. Bei 1/3 aller Messungen lagen 90 bis 100% d.h. praktisch alle der errechneten Einzelkonstanten innerhalb $\pm$ 1% vom Mittel. Durchschnittlich lagen 75% der errechneten k innerhalb $\pm$ 1% und 20% innerhalb $\pm$ 2% vom Mittel.

Die absolute Genauigkeit, d.i. die Streuung der Mittelwerte der verschiedenen Einzelreihen, ist etwas geringer. Hier lagen 50% der errechneten Mittelwerte innerhalb $\pm$ 1% und 30% innerhalb $\pm$ 2% vom Generalmittel, 10% wichen bis zu 3% und 10% bis zu 4% vom Generalmittel ab. Daß ein Wert eine größere Abweichung zeigte, kam nur in einem Fall vor und war hier durch besondere Umstände bedingt.

II. Die Messergebnisse.

a.) Zerfallsgeschwindigkeiten, Aktivierungsenergien, „temperaturunabhängige Faktoren".

Es ist weiter oben ausgeführt worden, daß ich mein Verfahren deshalb mit Tetraphenyl-di-alkyl-aethanen ausgearbeitet habe, weil sich diese Substanzen besonders leicht in reinem kristallisierten Zustande herstellen lassen. Die Beschäftigung mit diesen Substanzen hat aber noch einen anderen Grund: Es sollte geprüft werden, wie stark sich diese Produkte vom Hexaphenyl-aethan unterscheiden, und wie stark die Unterschiede zwischen

den einzelnen Aethanen bei Variationen der Alkylreste sind. Daß die Alkylreste einen starken Einfluß auf die Beständigkeit der Aethane haben, war bekannt.

Da die Entwicklung des ganzen Verfahrens bis zur Aufklärung und Beseitigung der einzelnen, kleinen störenden Einflüsse erhebliche Zeit in Anspruch genommen hat, so sind insgesamt nur vier verschiedene Tetraphenyl-di-alkyl-aethane untersucht worden, und von diesen besonders ausführlich wieder drei: Die Aethane mit Methyl- Aethyl- und Isopropyl-gruppen. Das sehr schwer darstellbare und sehr unbeständige Tetraphenyl-di-n-propyl-aethan konnte in seinem Verhalten nur flüchtig überprüft werden.

Die quantitativen Aussagen, die ich jetzt zu diskutieren habe, konnten zum großen Teil bereits im ersten Stadium meiner Arbeit aus den Messungen mit dem noch ungenauen, vorläufigen Verfahren gefolgert werden. Ich sehe hier aber davon ab, dieses Material mit zu verwerten, obwohl in ihm die Arbeit von rund 100 Einzelversuchen steckt. Lediglich bei der Diskussion des Lösungsmitteleinflusses werde ich weiter unten auf solche Messungen zurückkommen.

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über alle exakt gemessenen Zerfallskonstanten (und Halbwertszeiten), sowie die Aktivierungsenergien für die drei am besten vermessenen Aethane.

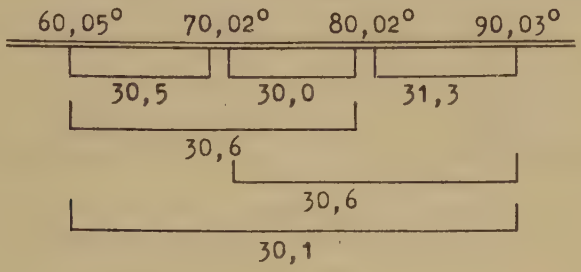
Tab.6.

Zerfallskonstanten und Halbwertszeiten des Tetraphenyl-dimethyl-aethans bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Sauerstoffdruck in Brombenzol

Temp.	60,05°	70,02°	80,02°	90,03°
k bei 1.Atm. O_2	0,01238	0,04701	0,1630	0,5477
k bei 0,2Atm. O_2	0,01230	0,04685	0,1602	0,5546
k Mittel aus allen Werten	0,01234	0,04693	0,1616	0,5518
Halbwertszeit min.	55,9	14,72	4,27	1,25

Tab.7.

Aktivierungsenergien des Tetraphenyl-di-methyl-aethans in Brombenzol bei verschiedenen Temperaturintervallen.



Kal.

Tab.8

Zerfallskonstanten und Halbwertszeiten des Tetraphenyl-di-aethyl-aethans bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Sauerstoffdruck in Brombenzol

Temp.	20,05°	30,09°
k.bei 1.Atm.O_2	0,1160	0,5344
k bei 0,2 Atm.O_2	0,1135	0,5366
k Mittel aus allen Werten	0,1147	0,5357
Halbwertszeit Minuten.	6,03	1,28

Die Aktivierungsenergie des Tetraphenyl-di-aethyl-aethans wird hieraus zu 27,2 Kal. berechnet.

Tab.9.

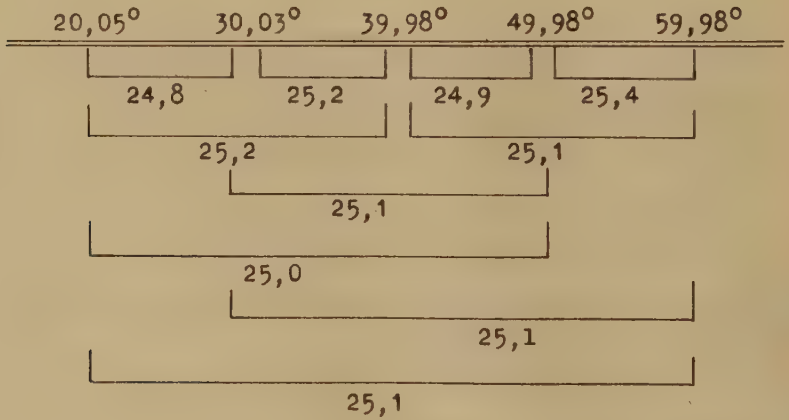
Zerfallskonstanten und Halbwertszeiten des Tetraphenyl-di-isopropyl-aethans bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Sauerstoffdruck in Brombenzol.

Fortsetzung der Tab.9:

Temp.	20,05°	30,03°	39,98°	49,98°	59,98°
k bei 1.Atm.O_2	0,005378	0,02200	0,08377	0,2887	0,9383
k bei 0,2 Atm.O_2	0,005378	0,02178	0,08320	0,2847	0,9348
k Mittel aus allen Werten	0,00538	0,02189	0,08349	0,2867	0,9365
Halbwertszeit Minuten	128,5	31,6	8,29	2,41	0,74

Tab.10.

Aktivierungsenergien des Tetraphenyl-di-isopropyl-eathans in Brombenzol bei verschiedenen Temperaturintervallen.



Kal.

Für den n-Propyl-Körper liegen bisher nur vier Messungen bei 20,0° vor, die zu einer Reaktionkonstanten 0,5252 und einer Halbwertszeit von 1,31 min. führten. Eine Messung der Aktivierungsenergie hätte ein Umstellen des Thermostaten auf wesent-

lich unter 20° verlangt, was ich aus äußeren Gründen bisher nicht durchführen konnte. Der gleiche Umstand hatte es auch verhindert, die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie des Di-aethyl-körpers über ein größeres Temperaturgebiet hinweg verfolgen.

Überblickt man das Gesamtmaterial, so ist zunächst festzustellen, daß eine merkliche Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergien nicht mehr gefunden wird. Die Arrhenius-sche Gleichung ist somit innerhalb der erreichten Genauigkeit exakt gültig.

Es fällt weiter auf, wie groß die Unterschiede in den Zerfallsgeschwindigkeiten bezw. Halbwertszeiten zwischen den einzelnen Aethanen sind. Die folgende Tabelle 11 zeigt dieses nochmals deutlicher.

Tab.11.

Zerfallsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien der untersuchten Tetraphenyl-di-alkyl-aethane.

	Methyl-	Aethyl	n-Propyl-	Isopropyl-	Phenyl-
k bei 20,0°	-	0,1147	0,5252	0,00538	-
Halbwertszeit min.	≈24000	6,03	1,31	128,5	≈ 0,4
Aktivierungsenergie Kal.	30,4	27,2	-	25,1	19,2

Der darin enthaltene Wert für den Methyl-körper ist allerdings durch Umrechnung erhalten worden, da sich diese Substanz bei 20° nicht mehr messen läßt. Die Umrechnung dürfte in Anbetracht der guten Gültigkeit der Arrhenius-schen Gleichung recht zuverlässig sein. In die Zusammenstellung ist auch das Hexyphenylaethan - gleichfalls umgerechnet - aufgenommen worden.

Man erkennt zunächst, daß die Zerfallsgeschwindigkeit mit der Anzahl der Kohlenstoffatome der normalen Alkylgruppen stark steigt. Damit dürfte die Schwierigkeit zusammenhängen, die die Darstellung derartiger Aethane mit höheren normalen Alkylgrup-

pen bisher bereitet hat. Der Sprung vom Methyl- zum Aethyl-körper ist ungeheuerlich und durch das Zahlenverhältnis von rund 1:4000 auszudrücken. Demgegenüber ist das Verhältnis der Zerfallsgeschwindigkeiten des Aethyl- und Phenyl-körpers (Hexaphenylaethan) nur 1:15. Es steht also in dieser Beziehung die Substanz mit den zwei Aethylen derjenigen mit zwei aromatischen Resten viel näher als ihrem nächsten niederen Homologen, ein sicherlich sehr merkwürdiges Resultat. Vergleicht man nun die Aktivierungsenergien der drei Substanzen, die 30,4 (Methyl-), 27,2 (Aethyl-) und 19,2 (Phenyl-) Kalorien betragen, so erkennt man, daß diese Größen offensichtlich viel eher einen Gang haben, wie man ihn bei der nahen Verwandtschaft von Methyl- und Aethyl- und dem davon abweichenden Charakter des Phenyls- erwarten sollte. Daraus ergibt sich aber ohne weiteres, daß die merkwürdigen Erscheinungen bei den Zerfallsgeschwindigkeiten durch den temperaturunabhängigen Faktor der Arrhenius-schen Gleichung bedingt sind, und es wird damit die Wichtigkeit einer neuen Größe für die Radikaldissoziationen und die Notwendigkeit ihres näheren Studiums dargetan. Zum gleichen Schluß zwingt auch der Vergleich des Aethyl- mit dem Isopropyl-körper, denn hier hat die Substanz mit der um 2 Kal. kleineren Aktivierungsenergie eine 21 mal so große Halbwertszeit als das Tetraphenyl-diaethyl-aethan. Rechnerisch ergibt sich für die temperaturunabhängigen Faktoren der Arrhenius-schen Gleichung folgendes:

Tab. 12.

	Methyl-	Aethyl-	Isopropyl-	Phenyl-
α für Min.	$1{,}61 \times 10^{18}$	$2{,}87 \times 10^{19}$	$2{,}96 \times 10^{16}$	$3{,}78 \times 10^{14}$
α für Sek.	$2{,}42 \times 10^{16}$	$4{,}79 \times 10^{17}$	$5{,}04 \times 10^{14}$	$6{,}31 \times 10^{12}$

Die temperaturunabhängigen Faktoren liegen im Höchstfall bis zu 5 Zehnerpotenzen auseinander, und soweit man schon irgendwelche Zusammenhänge zwischen Konstitution und temperaturunabhängigen Faktoren diskutieren will, kann man vielleicht behaupten, daß räumlich kleine und unverzweigte Gruppen wie Methyle und Aethyle die Konstanten α erhöhen.

Diese Befunde leiten hin zu der Frage, wie die diskutierten

Faktoren eigentlich theoretisch zu deuten sind. Für bimolekulare Reaktionen hat W. Hückel versucht diese sog. „Aktionskonstanten" in Beziehung zu setzen und solchen Einflüssen, die der Organiker qualitativ unter dem Begriff der sog. sterischen Hinderung verstehen möchte. Der Versuch einer strengen Durchführung dieser Idee hat aber zu vielen Schwierigkeiten geführt, da es sich ergeben hat, daß in vielen Fällen typischer sterischer Hinderungen die geringe Reaktionsgeschwindigkeit gerade auf erhöhter Aktivierungsenergie beruht.

Für die monomolekularen Zerfallsreaktionen ist eine ähnliche Auffassung für die Konstante α (Aktionskonstanten) ganz unmöglich, und es fragt sich zunächst, mit welcher Art von Modellvorstellungen man etwa den Sinn dieser Konstanten beschreiben kann. Man kann dann vielleicht daran denken, diese Konstanten in Beziehung zu setzen zu der Leichtigkeit mit der die von außen durch Stöße dem Molekül zugeführte Energie nach dem Mölekülinnern zu der entscheidenden -C-C- Bindung fortgeleitet wird. Oder man kann das Gesamtmolekül als ein kompliziertes Schwingungssystem auffassen, und dann hat die Konstante α etwas zu tun mit der Fähigkeit dieses Systems, die Schwingungsenergie durch mancherlei Kopplungsvorgänge im Zentrum zu konzentrieren.

Welche besondere Auffassung man auch immer wählt, man erkennt auf jeden Fall, daß es für das tiefere Verständnis der Dissoziationsvorgänge von großem Wert ist, die temperaturunabhängigen Faktoren bei möglichst verschiedenartig gebauten Aethanen kennenzulernen. Die vorliegende Arbeit gibt zum ersten Mal die Möglichkeit, durch präzise Messungen etwas Sicheres über diese Faktoren in einer Reihe von Fällen auszusagen.

b.) Nebenresultate der Messungen.

In der Festlegung der eben ausführlich diskutierten Zahlen möchte ich das Hauptergebnis meiner Arbeit in theoretischer Hinsicht sehen. Daneben wurden noch einige Resultate von untergeordneter Bedeutung erhalten, die ich jetzt besprechen will. Diese beziehen sich zunächst auf den Einfluß des Lösungsmittels auf die Zerfallskonstanten.

Nachdem in den Arbeiten von Weber und von Seib in einem sehr umfangreichen experimentellen Material gezeigt worden war, daß der Lösungsmitteleinfluß auf die Zerfallskonstanten des Hexaphenylaethans sehr gering und auf die Aktivierungsenergien praktisch verschwindend ist, hatte es kein allzugroßes Interesse mehr, die Messungen bei meinen Aethanen in einer großen Zahl verschiedener Lösungsmittel auszuführen. Immerhin habe ich

einige Erfahrungen nebenher gesammelt,die ich im Folgenden tabellarisch wiedergebe.Es handelt sich dabei um Ergebnisse, die größtenteils noch mit dem vorläufigen Verfahren ohne fotografische Registrierung gewonnen wurden.

Tab.13.

Zerfallskonstanten und Halbwertszeiten des Tetraphenyl-di-aethyl-aethans in verschiedenen Lösungsmitteln.

		Benzoesre-aethylester	Brombenzol	Toluol	Chloroform
Tetraphenyl diaethyl aethan bei 20,0°	k	0,08093	0,1147	0,1534	0,1951
	Halbwertszeit Minuten.	8,57	6,03	4,51	3,54
Hexaphenyl-aethan bei 0°	k	0,16	-	0,148	0,22
	Halbwertszeit Minuten.	4,32	-	4,67	3,3
Tetraphenyl-dibiphenyl-aethan bei 0°	k	0,287	-	0,358	0,54
	Halbwertszeit Minuten.	2,41	-	1,93	1,28

Zum Vergleich habe ich die Werte,die Seib für die Zerfallskonstanten des Hexaphenylaethans und des Tatraphenyl-di-biphenylaethans bei 0° erhalten hat,darunter geschrieben.Seib hatte aus diesen Werten gefolgert, daß die Lösungsmittelabhängigkeit der Zerfallskonstanten für die von ihm untersuchten Aethane annähernd konform geht. Dies trifft auch für das Tetraphenyl-di-aethyl-aethan zu. Besonders gut ist dieses gleiche Verhältnis, wie man aus Tab.13 ersehen kann, bei den Werten der Zerfallskonstanten des Tetraphenyl-di-aethyl- und des Tetraphenyl-di-biphenyl-aethans in Toluol und in Chloroform ausgeprägt.

Die Größe der Aktivierungsenergie des Tetraphenyl-di-aethyl-aethans wird durch die verschiedenen Lösungsmittel so gut wie gar nicht beeinflußt. Die Versuche haben eine geringere Genauigkeit als die fotografisch ausgemessenen.

Tab.14.

Aktivierungsenergien des Tetraphenyl-di-aethyl-aethans in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Benzoesre-aethylester	Brombenzol	Toluol	Chloroform
Kal.	28,1	27,2	26,4	27,2

Diese Erfahrungen entsprechen denen beim Hexaphenylaethan.

Weiter habe ich versucht, die Zerfallsgeschwindigkeiten noch nach einem anderen Prinzip zu bestimmen oder doch wenigstens bei verschiedenen Temperaturen zu vergleichen. Diesen Experimenten lag der Wunsch zu Grunde, die Zerfallsgeschwindigkeit des Tetraphenyl-di-methyl-aethans bei Temperaturen unter 60° bis hinab zur Zimmertemperatur nicht nur durch Extrapolation aus der Arrhenius-schen Gleichung zu berechnen, sondern auch direkt zu bestimmen. Man könnte dies dadurch tun, daß man - bei bekannter Aethankonzentration - nur gerade die Anfangsteile der Absorptionskurve mißt und den Endwert aus der bekannten Menge des Aethans berechnet. Der Vorteil eines solchen Verfahrens läge auf der Hand. Durch starke Vergrößerung der Aethankonzentration könnte man die absolute Menge des pro Zeiteinheit absorbierten Sauerstoffs auf die Größenordnung der Gesamtabsorption an Sauerstoff in meinen oben eingehend beschriebenen Versuchen bringen. Man könnte so ohne eine unerträgliche Verlängerung der Versuchsdauer noch bei ziemlich tiefen Temperaturen mit Erfolg messen.

Voraussetzung für ein solches Verfahren ist die Konstanz der Sauerstoffabsorption der Aethane bei verschiedenen Temperaturen.

Sauerstoffabsorption des Tetraphenyl-di-methyl-aethans bei verschiedenen Temperaturen.

	60,05°	70,02°	80,02°	90,03°
Liter/Mol Radikal	21,2	21,1	21,0	19,5

Diese Absorption ist aus den kinetischen Messungen gleichzeitig mitbestimmt worden, siehe experimenteller Teil S.42. Wie man sieht,wird unabhängig von der Temperatur von einem Mol Radikal etwa ein Mol Sauerstoff absorbiert.Dies stimmt mit den früheren Befunden beim Triphenylmethyl überein. Daß der theoretische Wert von 22,4 Ltr/Mol nicht erreicht wurde,ist dadurch erklärlich, daß derartige Radikalpräparate nie 100 %ig sind.Auch daß bei höheren Temperaturen etwas weniger absorbiert wird,ist verständlich,da sich infolge der größeren Disproportionierungsgeschwindigkeit dieser Aethane bei höheren Temperaturen ein Teil der Substanz schon in der Vorperiode des Konstantschüttelns zersetzt.

Die Voraussetzungen für die Durchführbarkeit des oben angegebenen Verfahrens sind also gegeben. Es stellte sich nun aber heraus, daß das Verfahren trotzdem nicht durchführbar ist. Der Grund liegt darin,daß die Sauerstoffabsorption auch bei Gegenwart von Pyrogallol nur dann einwandfrei ohne störende Kettenreaktion verläuft, wenn die Aethankonzentration klein ist. Das hatte Seib beim Hexaphenylaethan schon festgestellt. Bei hohen Aethankonzentrationen tritt das Aethan gegenüber den intermediär auftretenden labilen Peroxyden mit dem Pyrogallol in erfolgreiche Konkurrenz, und da die geplanten Versuche die Anwendung hoher Aethankonzentrationen zur Voraussetzung hatten, so mußten sie zwangsweise an dieser Störung scheitern.

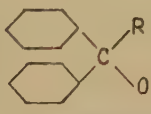
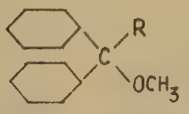
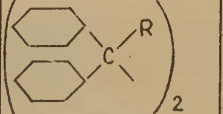
III.Beschreibung einiger experimenteller Einzelheiten.

a).Herstellung der Tetraphenyl-di-alkyl-aethane.

Die Tetraphenyl-dialkyl-aethane habe ich auf dem von Ziegler und Schnell[1] angegebenen Weg nach der Aethermethode dargestellt. Jedoch hielt ich es für richtig, nachdem die Aether durch Kalium-Natrium-Legierung gespalten waren und der Überschuß an Kalium-Natrium-Legierung durch Methylalkohol und Wasser zerstört war, auch weiterhin unter Stickstoff zu arbeiten. Ich verfuhr dabei so, daß ich die wäßrige und aetherische Lösung zusammen mit dem in der Zwischenschicht schwimmenden kristallisierten Aethan unter Stickstoff in einen Scheidetrichter überführte.Nach Ablassen der wäßrigen Lösung wurde durch Durchsaugen von Stickstoff ohne äußere Wärmezufuhr ein Teil des Aethers verjagt, anschließend das Aethan im Schlenkfilter abfiltriert, zweimal mit Methanol und zweimal mit absolutem Aether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Die festen Aethane wurden unter Stickstoff aufbewahrt. Sie zeigen eine in der Reihenfolge Alkyl= Methyl-, Isopropyl-, Aethyl-,n-Propyl- abnehmende Haltbarkeit. So ist beim Tetraphenyl-di-methyl- und Tetraphenyl-di-isopropyl-aethan nach einem Jahr noch keine wesentliche Zersetzung zu erkennen, während der Aethyl-körper bereits nach einem Monat, der n-Propyl-körper schon nach wenigen Tagen fast ganz zersetzt waren.

Tab.16.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Aethane und ihrer Ausgangssubstanzen.

Alkyl R=	 Karbinol	 Methylaether	 Aethan
Methyl-	80-81°	35-36°	126-127°
Aeth	91-92°	68-69°	85-86°
n-Propyl-	65°	88-90°	70°
iso-Propyl-	51-53°	Sdp.$_{0,5\ mm}$ 130°	140-141°

1).Ann.437.S.227.

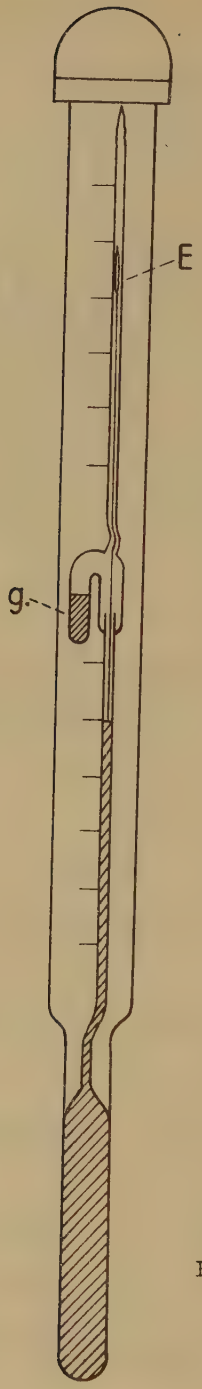
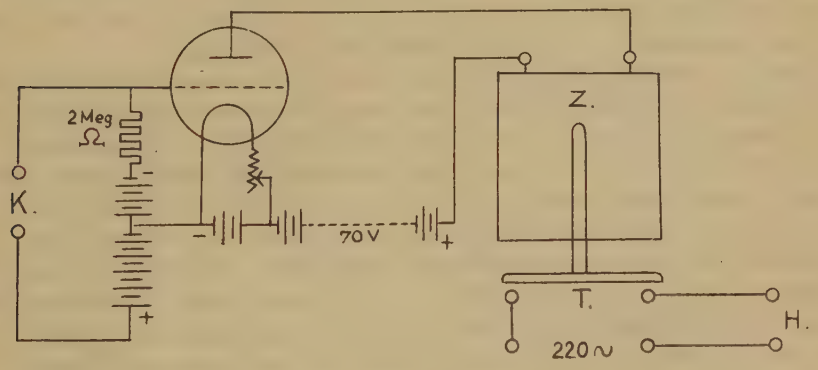


Fig.14

Bei meinen Versuchen bestand die Notwendigkeit, den Thermostaten häufig um recht erhebliche Beträge in seiner Temperatureinstellung zu ändern. Die bekannten mit Toluol oder anderen organischen Lösungsmitteln gefüllten Regler arbeiten bei höheren Temperaturen häufig nicht sehr zuverlässig, da es vorkommt, daß die Regulatorflüssigkeit um das Absperrquecksilber herumkriecht, wodurch systematische Verschiebungen in der Einstellung eintreten. Daher ließ ich für meine Zwecke ein nach dem Beckmann-prinzip arbeitendes Kontaktthermometer konstruieren, dessen wesentlichen Teile durch Fig.14 wiedergegeben sind. Bei diesem war es möglich, alle Temperaturbereiche zwischen 0° und 180° in ähnlicher Weise wie bei den bekannten Beckmannthermometern einzustellen. Ein seitliches kleines Vorratsgefäß g diente zur Aufnahme des überschüssigen Quecksilbers. Die Skala war bei einem Gesamtbereich von 11° in 1/50 Grade geteilt. Die genaue Einstellung der Temperatur erfolgte in bekannter Weise durch Verschieben de Kontaktes bei E mit Hilfe eines Magneten.

Es erwies sich als notwendig, jede Funkenbildung am Kontakt zu unterdrücken. Deshalb arbeitete ich mit einem Elektronenröhrenrelais in Verbindung mit einem Zwischenrelais. Figur 15 zeigt die gesamte Schaltanordnung.

Fig.15



Bei geöffnetem Kontakt K wird durch die negative Gittervorspannung der Elektronenröhre das Fließen eines Stromes im Anodenstromkreis verhindert. Das Zwischenrelais Z steht auf Ruhestellung. Über den Kontakt T ist die Heizung H des Thermostaten eingeschaltet. Durch Schließen des Kontaktes K erhält das Git-

ter eine positive Aufladung. Im Anodenstromkreis fließt ein Strom (10 mAmp.), der den Kontakt T des Zwischenrelais' öffnet und damit die Heizung des Thermostaten ausschaltet.

Die hiermit in der Temperaturkonstanz des Thermostaten erreichte Genauigkeit war so groß, daß an einem empfindlichen Beckmann-thermometer mit 1/100 Gradteilung keine Temperaturschwankung wahrzunehmen war. Die einmal eingestellte Temperatur blieb auf Wochen mit der gleichen Genauigkeit konstant.

Durch eine Wasserstandsregelung wurde das bei höheren Temperaturen aus dem Thermostaten verdampfende Wasser immer wieder ersetzt, sodaß der Niveaustand sich nicht ändern konnte.

Gang der Messung.

In 160 ccm Lösungsmittel - ich verwandte in den meisten Fällen Brombenzol - löste ich 0,1 gr Benzoesäure und versetzte die Lösung mit 0,5 bis 1 gr Pyrogallol. Hierzu gab ich 20 ccm der Lösung einer vorangegangenen Messung, in der sich schon Autoxydationsprodukte des Aethans befanden. Dann wurde das Gemisch auf die Temperatur erwärmt, bei der die Messung stattfinden sollte und schnell abfiltriert. Von dieser Lösung gab ich in jedes der Gefäße genau 80 ccm. Es ist Sache einer gewissen Übung, die angewandte Menge des Aethans so zu dosieren, daß einerseits der Endwert der Absorption sich noch auf dem Registrierpapier befindet, andererseits aber auch die Absorption nicht zu klein ist. Diese Menge, die zwischen 20 und 40 mg lag, und von Temperatur zu Temperatur sich ein wenig änderte, wurde unter Stickstoff in eine Ampulle eingeschmolzen.

Nachdem die Apparatur zusammengestellt war, wurden die Gefäße eine halbe bis eine Stunde zum Temperaturausgleich geschüttelt. Gleichzeitig brannte die Beleuchtungslampe des Manometers, damit sich auch hier der geringe Wärmeeinfluß ausgleichen konnte. Nach dieser Zeit wurde die leere Ampulle im Vergleichsgefäß zertrümmert. Der Zertrümmerungsstab wurde wieder so weit herausgezogen, daß beim späteren Zertrümmern der Ampulle mit Substanz im Reaktionsgefäß durch gleichzeitiges Hereinschieben dieses Zertrümmerungsstabes im Vergleichsgefäß nur eine geringe Druckdifferenz zwischen beiden Gefäßen erzeugt wurde. Nun schmolz ich die beiden Ausgleichskapillaren am Manometer ab. Nach nochmaligem kurzem Schütteln zertrümmerte ich die Ampulle mit Substanz und schob gleichzeitig auch den Zertrümmerungsstab des Vergleichsgefäßes bis zum Schliff hinein. Das Schütteln des Gefäßes wurde nur kurz beim Zertrümmern der Ampullen unterbrochen. Um den für die Auswertung wichtigen Endwert genau zu erhalten, ließ ich die Versuche durchschnittlich das

15-bis 20-fache der Halbwertszeit des zu untersuchenden Aethans laufen.

Die Bestimmung der im gesamten absorbierten Sauerstoffmenge geschah auf folgende Weise: Nach einer genau bestimmten Zeit vom Zertrümmern der Ampulle an gerechnet wurde der Verschluß des Objektivs kurz geschlossen. Die Kurve erlitt dadurch eine kurze Unterbrechung, von der nach Ausrechnung der Halbwertszeit der Anfangspunkt, der oft unterhalb des Papierrandes lag, genau zurückgerechnet werden konnte. Da die Absorption pro cm Papier bei jedem Versuch ein wenig verschieden war, eichte ich das Manometer jedesmal neu. Am Ende des Versuchs öffnete ich die beiden Kapillaren am Manometer und verband den einen Manometerschenkel mit einer in 1/50 ccm geteilten Gasbürette. Dann wurde in diesem Manometerschenkel durch Senken des Nivelliergefäßes der Bürette ein Unterdruck erzeugt. Nach Abquetschen der Verbindung zwischen Manometer und Bürette konnte an letzterer abgelesen werden, welchem Volumen dieser Unterdruck entsprach. Die beiden Stände des Meniskus am Manometer vor und nach dieser Operation wurden auf dem Registrierpapier als Striche abgebildet. Hieraus konnte dann leicht die Gesamtabsorption berechnet werden.

Lebenslauf.

Am 4.Mai 1911 wurde ich als Sohn des Universitätsprofessors Emil Knoevenagel und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Wocher in Heidelberg geboren. Ich bin arischer Abstammung.

Ich besuchte in Heidelberg das humanistische Gymnasium von 1920 bis zur Ablegung der Reifeprüfung an Ostern 1929.Vom Sommersemester 1929 bis Ende des Wintersemesters 1931 studierte ich in Heidelberg, im Sommersemester 1932 in Berlin und vom Wintersemester 1932 bis Ende des Sommersemesters 1936 wieder in Heidelberg Chemie. Daselbst legte ich im Juni 1932 das Verbandsexamen I und im Juli 1935 das Verbandsexamen II ab.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof.Dr. K. Ziegler im Oktober 1935 begonnen und im März 1938 abgeschlossen.